11.4 갑작스런 건드림 (Sudden Perturbation)

어떤 계가 갑자기 아주 짧은 시간 동안에 그 해밀토니안이 $t<0$일 때 H_-에서 $t>0$일 때 H_+으로 변하였다고 하고 변하기 전과 후의 고유상태들을 각각 ψ_n과 ϕ_α라고 하면 각 경우에 고유상태를 기술하는 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$H_-\psi_n = E_n\psi_n\,,\quad H_+\phi_\alpha = E_\alpha\phi_\alpha\,.$$

이 경우 임의의 시간 t 에서의 상태 함수는 고유상태들의 1차 결합으로 표현 가능할 것이기에 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$\psi(t) = \begin{cases} \sum_n c_n\psi_n\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, & t<0 \\ \sum_\alpha d_\alpha\phi_\alpha\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_\alpha t}, & t>0 \end{cases}$$

한편 $t=0$ 에서는 한 가지 상태로 기술되어야 하므로 다음의 조건이 만족되어야 한다.

$$\sum_n c_n\psi_n = \sum_\alpha d_\alpha\phi_\alpha$$

위식의 양변에 브라-벡터 $<\phi_\alpha|$ 를 작용하면 다음 관계식을 얻는다.

$$\sum_n c_n\langle\phi_\alpha \mid \psi_n\rangle = d_\alpha$$

반면에 양변에 브라-벡터 $<\psi_n|$ 를 작용하면 다음 관계식을 얻는다.

$$c_n = \sum_\alpha d_\alpha\langle\psi_n \mid \phi_\alpha\rangle$$

즉 $t>0$ 일 때의 전개계수는 $t<0$ 일 때의 전개계수로, 또는 그 반대로 표현할 수 있다.

11.5 시간의존 건드림 이론의 적용 예

11.5.1 전기 쌍극자 전이 (Electric Dipole Transition)

외부 전기장이 존재하고 시간에 따라 sin 이나 cos 함수로 변화할 때, 원자핵과 전자에 의한 원자가 갖는 전기 쌍극자 모멘트와 외부 전기장 사이의 작용에 의한 에너지 준위의 변화를 시간에 의존하는 어울림 건드림으로 계산하여 보자.

외부 전기장이 $\overrightarrow{E} = 2\,\overrightarrow{E_0}\cos wt$ 로 주어졌다고 하자. 원자핵과 전자의 전하가 q 와 $-q$ 이고 전자에서 원자핵까지의 거리를 $\vec{d}$ 라고 하면, 이러한 원자의 전기쌍극자 모멘트 $\vec{p}$ 는

$\vec{p} = q\,\vec{d}$ 로 주어진다. 전기장 내에서 전기 쌍극자 모멘트의 위치에너지는 $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ 로 주어지므로 우리는 건드림 해밀토니안을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H' = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -2\,\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0} \cos wt = -\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0}\,(e^{iwt} + e^{-iwt})$$

이제 시간 $t = 0$ 에서 전기장이 켜졌다고 가정하자. 그러면 앞에서 설명한 어울림 건드림의 경우와 비교하면 각 항들은 $-\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0}\, e^{-iwt} \equiv V^{\dagger} e^{-iwt}$ 와 $-\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0}\, e^{-iwt} \equiv V^{\dagger} e^{-iwt}$ 로 각각 놓을 수 있으므로 이 경우 V 및 $V^{\dagger}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$V = V^{\dagger} = -\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0} = q\,\vec{x} \cdot \overrightarrow{E_0} = q(E_{0x}x + E_{0y}y + E_{0z}z) \quad \text{------ (e2)}$$

위에서 우리는 원자핵을 좌표의 중심으로 놓고, 전자에서 원자핵까지의 거리 벡터 $\vec{d}$ 를 $-\vec{x}$ 로 표시하였다. 그러면 상태 j 에서 상태 k 로 변할 전이율은 $w - w_{kj} = 0$ 즉 $E_j^{(0)} = E_k^{(0)} - \hbar w$ 인 경우나, $w + w_{kj} = 0$ 즉 $E_j^{(0)} = E_k^{(0)} + \hbar w$ 의 두 경우 모두 어울림 건드림의 결과인 (e1)식에서 동일한 표현으로 주어지며

$$W_{j \to k} = \begin{cases} \dfrac{2\pi}{\hbar} \left| V_{kj}^{\dagger} \right|^2 \rho(E_k)\, \delta\!\left(E_k^{(0)} - E_j^{(0)} - \hbar w\right) & \text{for } E_k^{(0)} = E_j^{(0)} + \hbar w \\ \dfrac{2\pi}{\hbar} \left| V_{kj} \right|^2 \rho(E_k)\, \delta\!\left(E_k^{(0)} - E_j^{(0)} + \hbar w\right) & \text{for } E_k^{(0)} = E_j^{(0)} - \hbar w \end{cases}$$

그 행렬요소는 다음과 같다.

$$V_{kj} = V_{kj}^{\dagger} \equiv -<k|\,\vec{p} \cdot \overrightarrow{E_0}\,|j>$$

여기서 (e2)식을 적용하고, 전이하기 전 및 후의 상태를 각각 $|j> = |n\,l\,m>$ 과 $|k> = |n'\,l'\,m'>$ 로 표시하면 행렬요소는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$V_{kj} = qE_{oi} \langle n'\,l'\,m' | x_i | n\,l\,m \rangle$$

한편 구면좌표계에서 $x = r\sin\theta\cos\phi$, $y = r\sin\theta\sin\phi$, $z = r\cos\theta$ 로 주어지므로 위 행렬요소에서의 x_i 는 모두 $l = 1$ 인 구면조화함수인 $Y_1^{\pm 1}$ 과 Y_1^0 들의 선형결합으로 표현된다. 그리고 10장(4-3식과 4-3'식)에서 언급한 바와 같이 $Y_1^0\, Y_l^m$ 이나 $Y_1^{\pm 1}\, Y_l^m$ 은 $Y_{l\pm 1}^m$ 과 $Y_{l\pm 1}^{m\pm 1}$ 인 구면조화함수들의 선형결합으로 기술되므로 위 행렬요소가 0이 되지 않으려면 $l - l' = \pm 1$ 이 되어야 한다. 그리고 $\left\langle Y_{l'}^{m'} \right| e^{\pm i\phi} \left| Y_l^m \right\rangle \propto \delta_{m', m\pm 1}$ 과 $\left\langle Y_{l'}^{m'} | Y_l^m \right\rangle = \delta_{m', m}\, \delta_{l', l}$ 에서 $m - m' = \pm 1, 0$ 이 되어야 함을 알 수 있다.

우리는 이러한 전이 가능한 상태의 제약을 선택 규칙(selection rule) 이라고 부르며 전기 쌍극자 전이에서의 선택 규칙은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\triangle l = l' - l = \pm 1\ ,$$

$$\triangle m = m' - m = 0, \pm 1\ .$$

11.5.2 두 상태 문제 (Two-State Problem)

암모니아 분자 (ammonia molecule, NH_3)의 경우 세 수소원자(H)들이 이루는 면의 위나 아래에 질소원자(N)가 위치할 수 있다. 이 경우 질소원자가 위나 아래에 위치하였을 때의 계는 서로 대칭성을 가지므로 두 상태의 에너지는 서로 같다고 할 수 있다. 우리는 이 두 상태를 두 개의 기저상태로 생각하고, 암모니아 분자를 두 개의 1차원 상자가 서로 가까워진 후 그 사이의 무한 위치에너지 장벽이 낮아진 계로 바꾸어 생각할 수 있겠다.

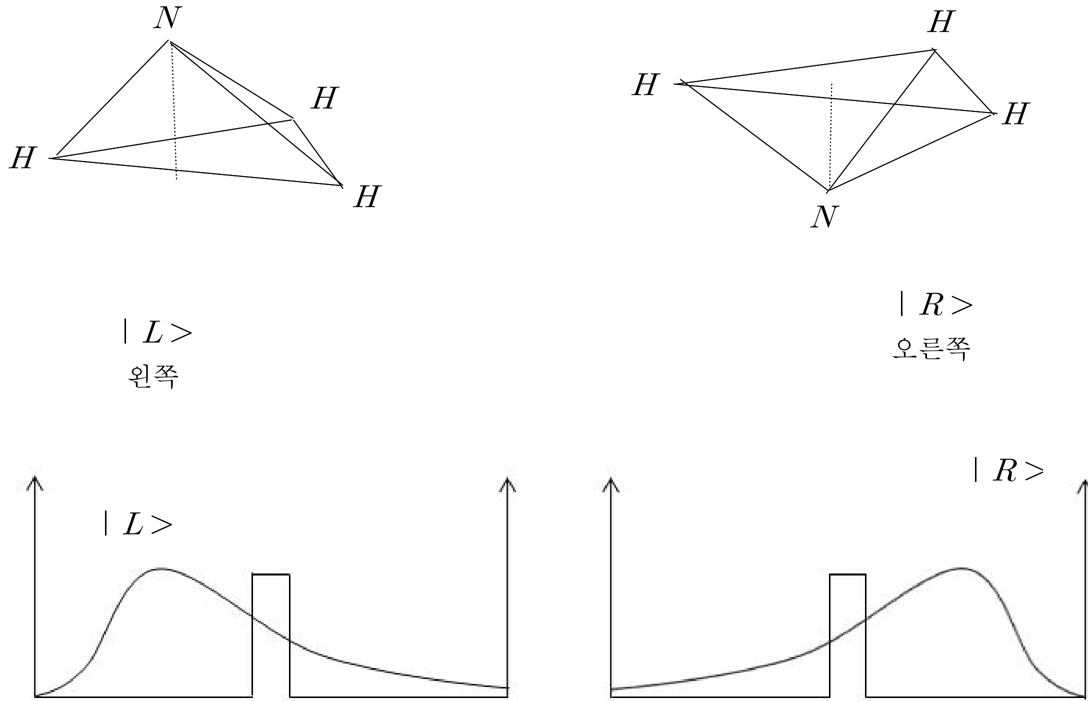


그림3. 암모니아 분자의 두 상태와 오른쪽 및 왼쪽 상태

이러한 경우 질소원자가 위에 위치한 경우는 입자가 왼쪽의 상자에 아래에 위치한 경우는 오른쪽의 상자에 주로 있는 경우로 생각할 수 있을 것이다(그림3 참조). 질소원자는 암모니아 분자에서 수소원자들로 이루어진 면을 통과하여 그 상태를 바꿀 수 있다. 이 경우 수소원자들로 이루어진 면을 통과하는데 많은 에너지가 필요하지만 장벽투과를 통하여 질소원자는 그 상태를 바꿀 수 있다. 우리는 수소원자로 이루어진 면이 가지는 위치에너지 장벽을 두 상자 사이의 유한하게 낮아진 장벽으로 대체하여 생각할 수 있겠다.

이제 왼쪽 상자에 입자가 위치한 상태를 $|L>$ 로 오른쪽 상자에 위치한 상태를 $|R>$ 로 표시하기로 하자. 여기서 질소원자가 위나 아래에 위치한 상태에 대한 해밀토니안의 기댓값을 다음과 같이 표시하자.

$$<L|H|L> \equiv H_{11} = E_0 ,\quad <R|H|R> \equiv H_{22} = E_0 .$$

그리고 왼쪽이나 오른쪽 상태 모두 입자가 다른 쪽 상자에도 약간의 존재할 확률이 있으므로 두 상태에 대한 해밀토니안 기댓값은 0 이 아닌 값을 가지게 된다.

$$<L|H|R> \equiv H_{12} = \varepsilon ,\quad <R|H|L> \equiv H_{21} = \varepsilon .$$

이 경우 계의 고유상태는 오른쪽이나 왼쪽 상태가 아니라 두 상태의 선형 결합으로 주어지는데 이는 다음과 같이 볼 수 있다. 고유상태를 $|\phi>$ 라고 하고 이를 $|L>$ 과 $|R>$ 로 다음과 같이 표시하자.

$$|\phi> = a|L> + b|R>$$

그러면 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H|\phi> = E|\phi>$$

위 식의 양변에 왼쪽으로부터 $1 = |L><L| + |R><R|$ 을 작용시키면 다음 식을 얻는다.

$$\begin{pmatrix} E_0 & \varepsilon \\ \varepsilon & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{---------} \ (\text{ev1})$$

이 행렬방정식이 성립하기 위해서는 다음 영년 방정식이 성립해야 한다.

$$\det(H - E1) = 0 \ ; \ \begin{vmatrix} E_0 - E & \varepsilon \\ \varepsilon & E_0 - E \end{vmatrix} = 0 \ .$$

그러므로 해밀토니안의 고유값은 $E_{\pm} = E_0 \pm \varepsilon$ 가 된다. 각각의 고유상태는 (ev1)식으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$E_+ = E_0 + \varepsilon$ 인 경우 다음 식을 만족하여야 하므로

$$\begin{pmatrix} E_0 & \varepsilon \\ \varepsilon & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = (E_0 + \varepsilon) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$a = b$ 가 되어 그 고유상태는 다음과 같다.

$$|\phi_+> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L> + |R>)$$

$E_- = E_0 - \varepsilon$ 인 경우 다음 식을 만족하여야 하므로

$$\begin{pmatrix} E_0 & \varepsilon \\ \varepsilon & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = (E_0 - \varepsilon) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$a = -b$ 가 되어 그 고유상태는 다음과 같다.

$$|\phi_-> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L> - |R>)$$

이는 각각 대칭과 반대칭 함수가 되므로 우리는 이를 각각 $|\phi_+> \equiv |s>$ 및 $|\phi_-> \equiv |a>$ 라고 하겠다.

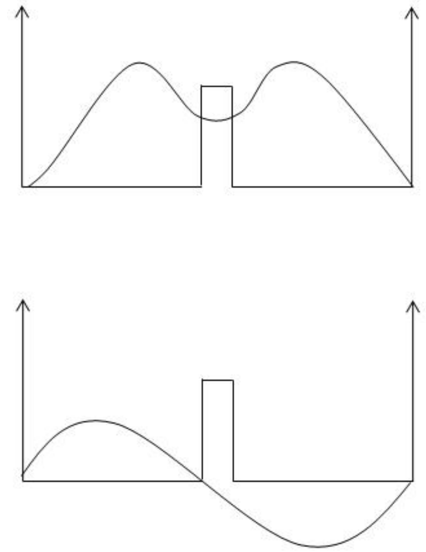


그림4. 대칭 및 반대칭 고유함수

이제 시간 $t = 0$ 에서 계의 상태가 오른쪽 상태에 있었다고 하고, 시간 $t > 0$ 에서의 계의 상태를 구하여 보자.

먼저 오른쪽 상태 $|R>$ 은 고유상태들로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$|\phi>_{(t=0)} = |R> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s> - |a>)$$

한편, 임의의 상태는 고유상태들의 선형결합으로 표시되고 그러한 상태의 시간 변화는 다음

과 같이 주어짐을 우리는 알고 있다. 즉, $H\psi_n = E_n \psi_n$ 이라고 할 때 $t=0$ 에서 임의의 상태가 $|\psi>_{(t=0)} = \sum_n c_n |\psi_n>$ 로 주어지면 시간 $t>0$ 에서의 상태는 다음과 같이 주어진다.

$$|\psi>_{(t>0)} = \sum_n c_n \, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \, |\psi_n>$$

그러므로 우리는 시간 $t>0$ 에서의 상태가 다음과 같이 주어짐을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} |\phi>_{(t>0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\, s> e^{-\frac{i}{\hbar}E_+ t} - |\, a> e^{-\frac{i}{\hbar}E_- t} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_+ t} \left[\, |s> - |a> e^{-\frac{i}{\hbar}(E_- - E_+)t} \right] \end{aligned}$$

그러므로 시간이 $\frac{T}{2} \equiv -\frac{\hbar\,\pi}{E_- - E_+}$ 만큼 흐르면 상태는 $|L> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s> + |a>)$ 에 비례하므로 왼쪽 상태가 되고, 다시 시간이 $\frac{T}{2}$ 만큼 더 흐르면 오른쪽 상태 $|R>$ 로 되돌아옴을 알 수 있다. 마찬가지로 암모니아 분자에서도 질소원자가 수소원자들이 이루는 면의 한 쪽에 위치하였다면 시간이 흐르면 다른 쪽으로 위치하였다가 다시 원래 위치로 되돌아오는 진동을 반복한다.